

海水海泥跃变区钢铁电化学 腐蚀行为研究*

张经磊 侯保荣 郭公玉 杨芳英 谢肖勃

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 于1993年1—7月,在室内模拟条件下研究钢铁试样在海泥-海水跃变区的电化腐蚀特征。发现钢试样在该跃变区产生了电偶腐蚀,电偶极性在实验期间内发生逆转,试验前后电偶试样的稳定自由腐蚀电位都发生正移,且水中试样电位正移值大于泥中试样的正移值,还发现温度对各电学参数无明显影响。

关键词 海水 海泥 电偶腐蚀 钢铁

由于海洋石油工业的发展,大量的石油平台、栈桥及钢桩码头不断涌现。这些构造物的钢桩一般是从大气区经过浪花飞溅区、潮差区和海水全浸区插入海泥区。腐蚀工作者对钢桩的腐蚀规律做了大量的研究工作(Hou Baorong, 1989; LaQue, 1975),发现在两种环境的跃变区,钢铁易出现腐蚀峰(侯保荣等,1978,1980)。有关钢桩在海水-海泥跃变区腐蚀规律的解释,及与相应的环境因子之间的关系尚未见报道。本工作是在室内模拟条件下研究钢铁在海水-海泥跃变区的电学腐蚀特征并得出一些结论。

1 试验方法

于1993年1—7月进行试验。海泥取自辽东湾石油开发区典型的粘土质海泥(简称泥),其粒径 $<0.01\text{mm}$,黑色,经测定含有硫酸盐还原菌(SRB),取土深度为0—1.5m。取青岛海滨的新鲜天然海水。该试验采用的钢铁试样为海洋石油开发中常用的API5L $\times$ 52-56钢。其成份列于表1。试样加工成 $200\text{mm} \times 50\text{mm} \times 2\text{mm}$,表面磨光至 $\nabla 6$,在一端打一小孔($\phi 5\text{mm}$),供固定连接导线用。加工好的试样经清洗,无水乙醇脱脂,热风吹干后置于干燥器中,24h后在万分之一的分析天平上准确地称取原始重量。试验前用螺丝将一截面积为 1mm^2 的双股铜导线固紧在样板端部的小孔处,并用百得胶将接头密封牢固。对比试样的尺寸为 $48.5\text{mm} \times 46.0\text{mm} \times 2\text{mm}$,清洗称重同上。

表1 试验用钢的化学成份(%)

Tab. 1 Chemical composition (%) of steel samples

钢种	C(max.)	Mn(max.)	P(max.)	S	Co	V	Ti
API	0.31	1.35	0.04	0.05	0.005	0.02	0.03

* 国家自然科学基金和海洋局科学基金联合资助项目,49276272号。本课题还得到科学院“八五”院重大、重点项目和胜利油田的经费支持。张经磊,男,出生于1941年12月,副研究员。

收稿日期:1993年8月10日,接受日期:1994年2月28日。

为了模拟钢铁在海水—海泥跃变区的实际情况, 本试验专门设计一柱式试验装置(见图1)。试验装置的下部装入海泥, 上部装入海水。把准备好的电偶钢试样和非电偶对照钢试样按试验要求埋入海泥中和悬挂于海泥上部, 然后将试验装置注入海水至溢流口, 此时, 在海泥上部的试样全部浸泡在海水中。每组试样为平行三块。在未连接构成电偶对之前, 分别测定每一个电偶试样的自由腐蚀电位, 待自由腐蚀电位稳定以后, 将海泥、海水中的电偶试样两两相连, 接通电偶回路, 构成三个平行电偶对。定期测定电偶回路中的电流值及开路5min后的电偶开路电位差。电偶电流用FC-4电偶腐蚀计测定。为测定稳定的电偶电流, 先将电偶腐蚀计的两测量笔跨接于电偶回路中一开关的两端, 然后断开开关, 测定其电偶电流。接着用该仪器测定断路5min后的电位差。从理论上讲, 测定电偶对的闭路电位比较有实际意义, 但作者用PZ8电位差计最低档未测出结果, 故只好测断开回路的某一时刻的电位差(本试验取5min)以做相对比较。

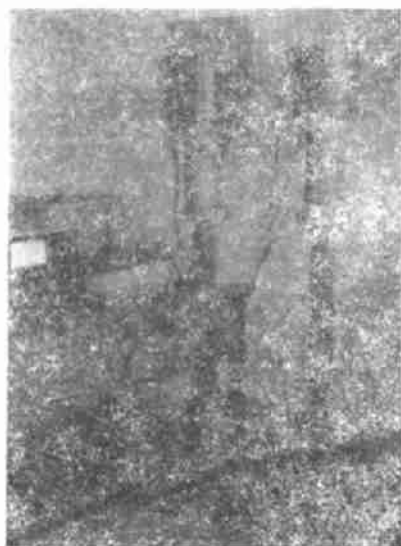


图1 试验装置
Fig. 1 Test Device

在试验期间, 海水定期更新, 在冬及春秋季节每周更换一次, 夏季每周更换两次。海水温度测定与其他参数的测定同时进行。试验完成后, 将电偶回路断开, 分别测定各试样的稳定的自由腐蚀电位, 取出试样, 拍照, 酸洗除锈, 干燥、称重。

2 试验结果与讨论

2.1 电偶电流随时间的变化 由图2可以看出埋在海泥中和挂于海水中的同一种钢样之间有电流产生, 说明形成了电偶。从图2中还可以看出, 在试验开始阶段(大约3个月), 处于海泥中的钢试样为电偶对的阴极, 海水中钢样为阳极, 电偶电流大于零, 随着试验时间的延长, 电偶极性发生变化, 泥中的钢样由电偶对的阴极变为电偶对的阳极, 海水中试样变为阴极, 电偶电流也同时由正变为负(小于零)。从电化学腐蚀角度讲, 就是在试验开始阶段, 泥中钢试样腐蚀速度小于海水中钢样的腐蚀速度, 在试验后期则相反, 海泥中钢样的腐蚀速度大于海水中钢样的腐蚀速度。

由图3可看出, 泥中钢样和水中钢样在试验前的腐蚀电位和试验后的不一样, 试验前水中钢样电位比泥中钢样电位负。在试验后, 则相反, 水中钢样电位比泥中钢样电位正。即在试验前后电位的相对位置发生了变化, 这是引起电偶极性变化的直接原因。至于环境中什么因子引起了钢试样电位的变化可能比较复杂, 与环境中氧浓度的变化, 硫酸盐还原菌等细菌的变化, 及钢表面状态的变化等都有密切关系。

2.2 电偶对的混合电位随时间的变化 由图4可看出电偶对的混合电位随时间变化的总趋势是由负向正方向变化。这与通常所说的“钢铁表面生锈后其自然电位正移”的概念是一致的。这也是海洋钢结构维修时更换的新部件易遭受腐蚀破坏的原因。由图3可以看出混合电位正移主要是由于海水中钢样电位正移引起的。海泥中钢样的电位也稍有

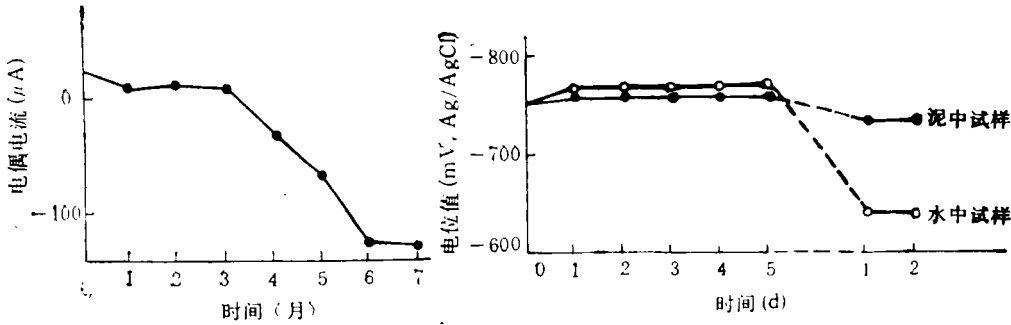


图 2 泥水电偶电流随时间的变化

Fig. 2 The change of the current of galvanic couple consisting of clay and water with time

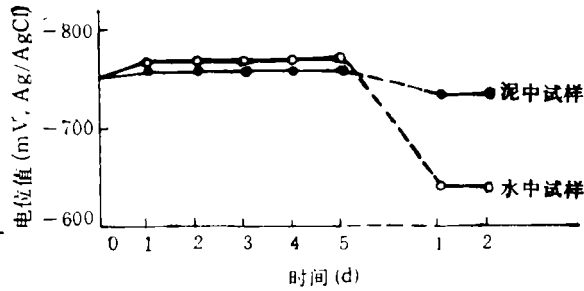


图 3 电偶试样自由腐蚀电位随时间的变化

Fig. 3 The change of free corrosion potential of galvanic couple samples with time

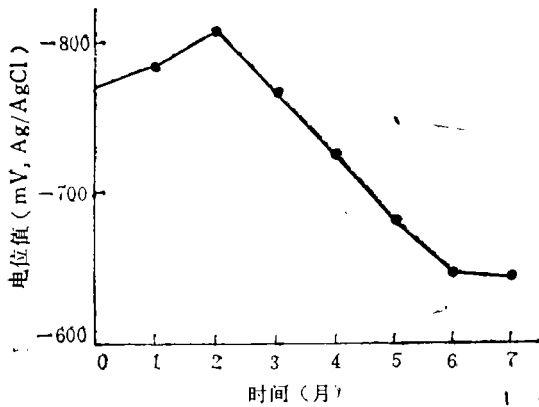


图 4 电偶对的混合电位随时间的变化

Fig. 4 The change of mix-potential of galvanic couple with time

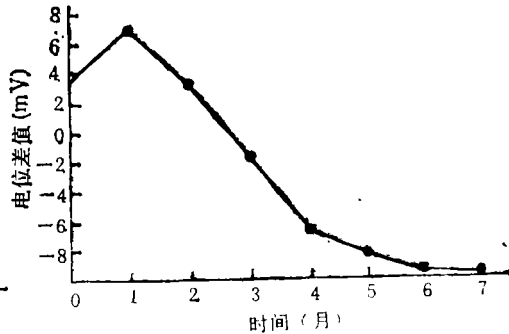


图 5 电偶对电位差随时间的变化

Fig. 5 The change of the potential difference of the galvanic couple with time

正移, 但比海水中钢样正移的幅度小得多。

2.3 电偶对开路 5min 后电位差随时间的变化曲线 该电位差随时间的变化曲线示于图 5。该电位差虽不能完全反映真正的电偶闭路电位差(电偶效应的真正驱动力), 但可以反映电偶对的相对驱动力的大小。由图 5 可以看出该电位差在实验期间由正变为负, 这一点从另一角度反映了电偶的极性发生了变化。从图还可以看出, 在试验期间该电位差的绝对值仍有变大趋势, 说明电偶效应仍然继续存在和发展。

2.4 温度对电偶效应的影响 将试验期间海水温度变化曲线(图 6)与电偶电流变化曲线(图 2)、混合电位变化曲线(图 4)及电位差变化曲线(图 5)相比较, 未发现温度与这些参数之间有相关性。这说明, 在本实验条件下温度对电偶效应无明显地影响。

2.5 腐蚀速度 由表 2 可看出泥中的电偶试样腐蚀速度略大于非电偶对照试样的腐蚀速度, 水中电偶试样的腐蚀速度略小于非电偶对照试样的腐蚀速度, 这可能主要是由于电偶效应引起的, 因为泥中电偶试样作为电偶对的阳极的时间相对长一些(见图 2), 因此

腐蚀速度稍大一些。而水中电偶试样由于作为阴极的时间稍长,受到了一定程度的保护,因而腐蚀速度比对照非电偶试样的腐蚀速度略小一些。从表 2 还可以看出,无论是电偶试样还是非电偶试样,水中试样的腐蚀速度都大于泥中试样的腐蚀速度。这说明除了电偶效应影响试样的腐蚀外,试样本身在各自的环境中的自腐蚀在本实验条件下也是很重要的。从结果看,在试验期间钢试样在水中的自腐蚀速度远大于在泥中自腐蚀速度。

3 结语

3.1 置于海泥和海水中的同种钢样 之间 有电偶效应出现,在试验初期水中试样为阳极,泥中试样为阴极。试验一段时间后,极生发-生逆转,水中试样变为阴极,泥中试样变为阳极,该电偶效应,在试验周期内有继续存在和发展的倾向。

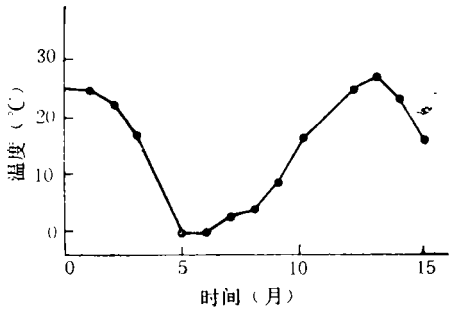


图 6 电偶对上部海水温度随时间的变化
Fig. 6 The change of seawater temperature above galvanic couples with time

表 2 电偶试样及对照试样的腐蚀速度 (mm/a)

Tab. 2 The corrosion rate (mm/a) of galvanic and non-galvanic samples

试 样 位 置	电偶试样腐蚀速度	非电偶对照试样腐蚀速度
泥中	0.000 84	0.0079
水中	0.058	0.068

3.2 试验结束后,电偶回路断开后测定的试样的稳定自由腐蚀电位和试验前试样的稳定自由腐蚀电位值相比较,无论是泥中试样还是水中试样,其自由腐蚀电位都发生了正移,且水中试样电位正移值大于泥中试样电位正移值。

3.3 在试验条件下电偶效应各参数值与海水温度的变化未有可见的相关性。

3.4 钢试样的腐蚀速度既受电偶效应的影响也受自腐蚀的影响。在本试验条件下影响试样腐蚀速度的主要是自由腐蚀。

参 考 文 献

侯保荣,1978,海洋钢铁设施的腐蚀与防护,金属腐蚀与防护,1: 49—58。
侯保荣、张经磊,1980,钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为,海洋科学,4:16—19。
Hou Baorong, 1986, Electro-connection marine corrosion test method and It's application, Chin. J. Oceanol. Limnol., 4:293—303.
LaQue, F. L., 1975, Marine Corrosion, A Wiley-Interscience Publication (New York), pp.95—163.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOUR OF STEEL IN JUCTURE AREA BETWEEN SEA CLAY AND SEAWATER

Zhang Jinglei, Hou Baorong, Guo Gongyu, Yang Fangying, Xie Xiaobo

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

ABSTRACT

Laboratory study of the electrochemical corrosion behaviour of steel in the jucture area between sea clay and seawater under simulated condition showed that (1) galvanic corrosion occurred between steel samples buried in sea clay and hung in seawater, (2) the polarity of the galvanic cell reversed during the test, (3) the stable free corrosion potential of galvanic samples moved toward the positive direction after the test, and the movement of the free corrosion potential of samples in seawater was more than that in clay, (4) the sea temperature had no obvious relationship with the other parameters under the testing condition.

Key words Sea water Sea clay Galvanic corrosion Steel



《海洋与湖沼》学报历年获奖目录

- | | | |
|--------|-----------------------------------|-----|
| 1988 年 | 山东省科协优秀科技期刊 | 一等奖 |
| 1990 年 | 中国科学院优秀自然科学期刊 | 二等奖 |
| 1991 年 | 山东省科委、山东省新闻出版局、山东省科协优秀科技期刊(总分第一名) | 一等奖 |
| 1992 年 | 中国科学院优秀科技期刊 | 二等奖 |
| 1992 年 | 中国科协优秀科技期刊 | 一等奖 |
| 1992 年 | 国家科委、中宣部、国家新闻出版总署优秀科技期刊 | 二等奖 |
| 1993 年 | 华东区优秀科技期刊 | 一等奖 |